

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу **Кашника Ильи Владимировича**
«Новые люминесцентные соединения и материалы на основе
октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения и синих
органических люминофоров»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия

Органические и неорганические люминофоры чрезвычайно востребованы в таких областях, как сенсорика, оптоэлектроника, биология и медицина. Нарастающий интерес также представляют гибридные люминесцентные материалы на основе комплексов переходных металлов, перовскитов, октаэдрических кластерных комплексов и др. Такие соединения обладают широкой структурной вариативностью, что позволяет тонко настраивать их физико-химические и фотофизические характеристики. В частности, кластерные комплексы молибдена, вольфрама и рения представляют интерес благодаря таким свойствам, как рентгенолюминесценция, фотолюминесценция и электролюминесценция. Кластерные комплексы обладают интенсивным поглощением в ультрафиолетовом и видимом диапазонах, поэтому их объединение с люминофорами, эффективно излучающими в синей области спектра, позволяет получать гибридные функциональные материалы за счет процессов переноса энергии и пространственного разделения эмиссионных центров. Кроме того, сенсорный отклик таких соединений позволяет использовать их в оптических устройствах записи, хранения и передачи информации. В связи с этим, **актуальность и научная значимость** диссертационной работы Кашника Ильи Владимировича не вызывает сомнений. Целью работы выступали разработка подходов к синтезу некоторых синих органических люминофоров, гибридных люминесцентных соединений на основе октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения с этими

люминофорами, а также в изучении их строения, физико-химических, фотофизических и сенсорных характеристик.

В задачи, которые необходимо было решить соискателю, входил весь спектр синтетических и физико-химических исследований: синтез органических люминофоров, обладающих люминесценцией в синей области, разработка ионного и супрамолекулярного синтетических подходов, синтез гибридных соединений, их характеристика, получение монокристаллов, исследование физико-химических свойств, детальное изучение фотофизических характеристик соединений и, наконец, демонстрация применения полученных материалов для записи и хранения люминесцентных изображений. Цель работы, поставленные задачи и методы исследования, а также результаты научно-квалификационной работы полностью соответствуют п. 1 – «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе», п. 5 – «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы», п. 7 – «Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, реакции координированных лигандов» паспорта специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Научная новизна диссертационной работы Кашника И.В. заключается в разработке ионного и супрамолекулярного подходов для получения гибридов на основе октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения с синими люминофорами, собственно, синтезе данных материалов, установлении их кристаллической структуры, изучении их люминесцентных свойств и демонстрации прикладного потенциала для оптического нанесения и хранения информации. Последний пункт определяет высокую **практическую значимость** диссертационной работы Ильи Владимировича. В свою очередь, **теоретическая значимость** диссертации состоит в получении фундаментальных знаний о способах синтеза, особенностях строения и свойствах новых производных антрацена, тетрафенилэтилена и октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения с этими производными.

Для достижения поставленной цели и решения задач диссертационного исследования автором использовался современный комплекс физико-химических методов, включая рентгеноструктурный, рентгенофазовый и элементный анализы, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, оптическая спектроскопия в растворе и в твердом теле, термогравиметрический анализ, масс-спектрометрия, ЯМР-спектроскопия, определение удельной поверхности и пористости. Комплексный и междисциплинарный подход, а также апробация результатов работы на международных научных конференциях и независимая оценка экспертных коллегий высокорейтинговых рецензируемых издательств определяют высокую **достоверность** результатов представленной диссертационной работы.

Структура и содержание работы. Диссертационная работа изложена в классическом стиле на 130 страницах, содержит 64 рисунка, 17 таблиц и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов, списка литературы, включающего 173 наименования (большинство из которых – престижные зарубежные современные журналы) и приложения.

Во **введении** к диссертационной работе Ильи Владимировича сформулирована актуальность и выбор темы исследования, его научная новизна, теоретическая и практическая значимость, степень разработанности темы исследования, поставлена цель и сформулированы задачи работы. В данном разделе также изложены методология и методы диссертационного исследования, положения, выносимые на защиту, степень достоверности и апробация результатов исследований, данные о публикациях, соответствие специальности 1.4.1. Неорганическая химия и указан личный вклад автора.

Литературный обзор диссертации Кашника Ильи Владимировича состоит из четырех частей, посвященных описанию общих особенностей строения и получения октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения, а также фотофизическим свойствам таких материалов включая квантовые выходы и времена жизни в растворах и твердом виде. Завершается обзор кратким

заклЮчением в котором сформулированы идея получения многофункциональных гибридных материалов и мотивация к диссертационному исследованию. Литературный обзор хорошо структурирован и позволяет читателю ознакомиться с современным состоянием исследований в области октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения и оценить полученные диссертантом данные в этом контексте.

Вторая глава диссертационной работы представляет собой экспериментальную часть и содержит перечень используемых реагентов и растворителей, подробное описание синтетических методик, используемое оборудование и экспериментальные методики физико-химических и фотофизических исследований. Также в экспериментальной части представлены данные первичной характеристики соединений методами ЯМР и масс-спектрологии, элементного и рентгеноструктурного анализа.

Третья глава диссертации содержит три раздела, причем *первый раздел* – краткий и посвящен описанию основных подходов (ионного и супрамолекулярного), используемых для объединения кластерных комплексов с органическими люминофорами. *Второй раздел* третьей главы диссертационной работы посвящен ионному подходу получения гибридов на основе производных тетрафенилэтилена и кластерных комплексов $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CN})_6]^{2-}$ и $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_6]^{2-}$. Соискателем получены и охарактеризованы два новых катионных производных тетрафенилэтилена $[\text{TPE-Im}_2]^{2+}$ и $[\text{TPE-Im}_4]^{4+}$. Показано, что данные производные обладают эффектом агрегационно-индуцируемой люминесценции (AIE), типичной для данного класса соединений. Далее на основе данных соединений получены и детально исследованы 4 новых кластерных соединения молибдена и рения. Структура полученных материалов установлена методом рентгеноструктурного анализа, показано, что в них присутствуют системы двумерных каналов, поддерживаемые молекулами растворителя. На основании перекрывания спектров поглощения кластерных комплексов и органических люминофоров, рассчитанных Фёрстеровских радиусов и отсутствия сигналов в синей области спектра автором сделано

предположение о реализации Фёрстеровского переноса энергии. Показано, что данный перенос энергии приводит к увеличению времени жизни фотолюминесценции и квантовых выходов порошковых образцов по сравнению с исходными солями щелочных металлов кластерных комплексов. Кроме того, установлено, что цвет излучения образцов сильно зависит от присутствия в системе кислорода. Это послужило предпосылкой для дальнейшего применения данных соединений для записи информации. Так, автором были изготовлены пленки гибридов в прозрачной матрице полиметилметакрилата (ПММА) и показано, что они обладают излучением, которое можно менять с помощью облучения образца УФ-светом. Более того, диссертантом продемонстрирована возможность нанесения люминесцентных надписей с помощью облучения.

Третий раздел третьей главы диссертационной работы посвящен объединению октаэдрического кластерного комплекса с синим органическим люминофором за счет образования между ними разветвленной цепи водородных связей. В качестве синих люминофоров в данной части работы использовались тиминовые производные антрацена, а в качестве катионсодержащего лиганда были получены производные диаминопиридина. Далее автором были получены гибридные материалы на основе моно- и дитопного производных антрацена и кластерных комплексов. Показано, что в данных системах также реализуется Фёрстеровский перенос энергии с органической части на октаэдрический кластерный комплекс. Одной из ключевых частей работы является получение динамера **Th-An-Th:DAP₂-Mo**. Для пленок ПММА, содержащих данный материал также продемонстрирован эффект записи информации с помощью облучения синей лазерной указкой.

Таким образом, совокупность полученных диссертантом данных позволяет сделать заключение, что сочетание органических люминофоров, излучающих в синей области спектра, с октаэдрическими кластерными комплексами является эффективным подходом для получения светоизлучающих материалов с переключаемыми свойствами. **Выводы** диссертации Кашника

Ильи Владимировича основываются на полученных результатах, **достоверность которых не вызывает сомнений.**

Диссертация производит общее положительное впечатление: текст диссертации содержит большой объем данных, хорошо структурирован и логично представлен, количество опечаток минимально, литературный обзор и обсуждение результатов хорошо отражают достижения соискателя, новизну, актуальность, высокую теоретическую и практическую значимость проведенных исследований. Также, хотелось бы отметить междисциплинарный характер представленной работы, поскольку диссертантом фактически пройден путь от молекулярного дизайна и синтеза органического люминесцентного лиганда до материала, который можно применять для записи информации.

В качестве **замечаний и комментариев** к диссертационной работе можно выделить следующее:

- 1) Из текста работы не совсем ясна роль и необходимость эффекта АИЕ для тетрафенилэтиленовых производных. Поскольку полученные гибриды зачастую имеют полости и органические люминофоры в них, по всей видимости, несколько изолированы друг от друга, возможно, эмиссия этих донорных фрагментов реализуется не в полной мере. Кроме того, как отмечает автор, в некоторых случаях могли бы проходить нежелательные процессы фотоциклизации. Вероятно, использование производных синих органических люминофоров, проявляющих эффективную фотолюминесценцию как в растворах, так и в агрегированном, кристаллическом виде, позволило бы улучшить фотофизические характеристики гибридных материалов. В качестве таких синих люминофоров, наверное, можно было бы использовать производные дистирилбензола, олиготиофенфенилены, производные бензотиадиазола, олигофуранов и т.п.
- 2) Для расчета Фёрстеровского радиуса использовался спектр излучения **[TPE-Im₄]₄** в твердом теле, что в принципе допустимо. Также возможно было бы использовать спектр излучения данного соединения в ПММА. Справедливо отметить, что поскольку, как правило, спектры излучения в твердом теле имеют

батохромный сдвиг, перекрытие соответствующих «растворных» спектров было бы еще больше и рассчитанные значения Фёрстеровского радиуса являются оценкой снизу. Это безусловно только усиливает сделанные автором заключения и предположение о реализации Фёрстеровского переноса энергии.

3) Не совсем ясно, что представляют из себя образцы гибридов в ПММА – относительно изолированные комплексы или некие агрегаты?

4) На стр. 78 диссертационной работы смещение эмиссии гибрида из красной области в красно-оранжевую объясняется тушением кластерной эмиссии кислородом. Однако, это не объясняет возникновение сигнала $[TPE-Im_4]^{4+}$.

Указанные замечания **не снижают** качества и значимости диссертационной работы Кашника Ильи Владимировича, во многом носят частный характер и могут служить скорее направлением для дальнейшего развития исследований соискателя и соавторов.

Публикации. Результаты диссертации представлены в 4 статьях в международных журналах, входящих в перечень рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований и индексируемых в международной системе научного цитирования Web of Science. Кроме того, автором опубликованы тезисы 4 докладов на профильных международных и российских научных конференциях.

Таким образом, работа Кашника Ильи Владимировича на тему «Новые люминесцентные соединения и материалы на основе октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения и синих органических люминофоров» представлена в виде завершенной научно-квалификационной работы, изложена доступным языком и снабжена понятными схемами, рисунками и таблицами. В работе решается задача разработки новых гибридных люминесцентных материалов с управляемыми свойствами, что, безусловно, является ценным вкладом в химию координационных соединений и материаловедение. **Выводы** к работе соответствуют поставленной цели и решаемым задачам, подкреплены детальным описанием выполненных синтетических и фотофизических экспериментов. Автореферат диссертации достаточно полно отражает

содержание исследования. По новизне, научной и практической значимости, объему и полученным результатам представленная диссертационная работа **соответствует** требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 г. (в действующей редакции), а ее автор, Кашник Илья Владимирович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Официальный оппонент

Кандидат химических наук (02.00.04 – Физическая химия),

Старший научный сотрудник,

Заведующий лабораторией органической электроники

Федерального государственного бюджетного учреждения науки

Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова

Сибирского отделения Российской академии наук

630090 г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 9

Тел. +7(383)3307387

e-mail: kazancev@nioch.nsc.ru

Казанцев Максим Сергеевич

3.09.2024

Подпись Казанцева М.С. заверяю

Ученый секретарь НИОХ СО РАН, к.х.н.



Бредихин Р.А.

« 03 » сентября 2024 г.